

# 日本国特許庁 PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2000年 4月25日

出 願 番 号 Application Number:

特願2000-124053

株式会社日本触媒

2000年 8月25日

特許庁長官 Commissioner, Patent Office





出証番号 出証特2000-3067620

【書類名】 特許願

【整理番号】 K0007420

【提出日】 平成12年 4月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08K 5/09

C11D 3/37

C08F220/00

【発明の名称】 重合体組成物及びその用途

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内

【氏名】 前田 喜浩

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内

【氏名】 逸見 暁子

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内

【氏名】 山口 繁

【特許出願人】

【識別番号】 000004628

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代表者】 会田 健二

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第324414号

【出願日】 平成11年11月15日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008291

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

【物件名】 要約書 1

明細書

1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 重合体組成物及びその用途

【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

モノエチレン性不飽和モノカルボン酸(塩)単量体及び/又はモノエチレン性 不飽和ジカルボン酸(塩)単量体由来の構造単位を有する水溶性ポリカルボン酸 系重合体を含む重合体組成物であって、カルシウムイオン捕捉能が 0.40以上 、且つ高硬度水下におけるクレー分散能が 0.60以上である事を特徴とする重 合体組成物。

# 【請求項2】

必須成分として、カルシウムイオン捕捉能が0.45以上である重合体Aと、 高硬度水下におけるクレー分散能が0.65以上である重合体Bを配合してなる 重合体組成物であって、該重合体組成物の物性が、カルシウムイオン捕捉能0. 40以上且つ高硬度水下におけるクレー分散能が0.60以上である事を特徴と する重合体組成物。

# 【請求項3】

配合割合が重量比で、重合体A/重合体B=20/80~95/5の比率である請求項2記載の重合体組成物。

#### 【請求項4】

カルシウムイオン捕捉能が 0.45以上である重合体 A と高硬度水下における クレー分散能が 0.65以上である重合体 B を、重量比で、重合体 A / 重合体 B = 20/80~95/5の比率で混合することにより、カルシウムイオン捕捉能が 0.40以上、且つ高硬度水下におけるクレー分散能が 0.60以上である重合体組成物を製造する方法。

#### 【請求項5】

請求項1~3何れか1項に記載の重合体組成物を含有してなることを特徴とする洗剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

# 【発明の属する技術分野】

本発明は、特定の機能を有する重合体組成物、該重合体組成物の製造方法、及び該重合体組成物を含有してなることを特徴とする洗剤組成物その他の用途に関する。

[0002]

## 【従来の技術】

従来から、多くのカルボキシル基を有するアクリル酸系重合体、マレイン酸/アクリル酸系共重合体等は、カルシウムイオン捕捉作用およびクレー分散作用を有することが知られている。アクリル酸系重合体の製造方法としては、特開昭62-270605、特開平5-239114等、またマレイン酸/アクリル酸系共重合体の製造方法としては、特開平5-247143、特公平3-2167、特公平3-14046、特許第2574144号等種々開示されており、これらの作用を向上させる工夫がなされている。また、これらポリカルボン酸系重合体は、前記作用を有する特徴を活かし、前記例示文献の他、特開平11-35989等非常に種々の文献により洗剤組成物として好適であると開示されている。

#### [0003]

然るに、マレイン酸/アクリル酸系共重合体は、非常に高いカルシウムイオン 捕捉作用を有するものの、クレー分散作用に関しては、特に水の硬度の高い条件 下においては殆どその効果を示さない。また、アクリル酸系重合体では、高硬度 水下におけるクレー分散作用は有するが、カルシウムイオン捕捉作用に関しては 非常に劣るものである。これは、一般的に、分子量が高いほど、カルシウムイオ ン捕捉作用は高くなるが、クレー分散作用は低くなり、特に高硬度水下において は顕著に低くなる傾向にあり、また分子量が低いほど、クレー分散作用は高くな るがカルシウムイオン捕捉作用は低くなる傾向にあるためである。従って、一方 の性能を求めれば他方の性能が悪化すると言うジレンマに陥ってしまうという問 題点を抱えていた。

[0004]

ところで、洗剤の主成分としては界面活性剤、特に主としてアニオン系の界面 活性剤が使用されている。このアニオン系の界面活性剤は、水中に硬度成分であ るカルシウムイオンやマグネシウムイオン等が存在していると、これらと塩を形成し不溶化するため、洗浄力が顕著に低下する傾向にある。そのため、これら硬度成分を捕捉し、洗剤組成物の洗浄力を向上させるため、高いカルシウムイオン捕捉能有する重合体をビルダーとして添加している。また、泥汚れ、即ち無機粒子(クレー)に対する分散作用、これは洗浄においては白布に対する再汚染防止作用として顕著に表れるが、これらに対する作用としては、ポリカルボン酸系重合体が非常に特徴あるものである。

## [0005]

そのため、カルシウムイオン等の硬度成分を捕捉する作用、及び無機粒子に対する分散作用の両者の性能を同時に求めることは、洗剤組成物の洗浄力を向上させるため、特に高硬度水下における洗浄力を高めるためには、非常に重要であり、従来より種々の工夫がなされている。

## [0006]

例えば、上記文献の例示のごとく、あるカルボキシル基を有する重合体においてその重合体の分子量や製法等の改善が試みられている。しかし、結果的には、一方の特徴は一定のレベルで抑えて他方の特徴を非常に活かすような重合体の設計とするか、或は両者の性能をバランス良く、即ち、両者ともある一定レベルの重合体の設計とする工夫が限界であり、必ずしも双方の特徴を高いレベルで活かすことはできていなかった。その結果得られる洗剤組成物として十分な効果を発揮しているとは必ずしも言えるものではなかった。

## [0007]

また、これらとは全く別に、特開平11-100592には特定の2種以上の 重合体を組み合わせてなる洗剤組成物が開示されている。しかし、これら組み合 わせるべき個々の重合体の前記両性能に対する作用効果が規定されておらず、そ のため、組み合わせることによって得られた重合体の混合物(すなわち重合体の 組成物)においても前記両性能に対する作用効果が向上したとは言えるものでは なく、両性能を同時に高いレベルにするという工夫はなされていなかった。従っ て、洗剤組成物として、特に高硬度水下においての洗浄力は十分ではなかった。

[0008]

## 【発明が解決しようとする課題】

そこで発明者等は、洗剤組成物として、特に高硬度水下において非常に高い洗浄力を有するためには、高いカルシウムイオン捕捉作用有し且つ高硬度水下におけるクレー分散作用も高レベルで有する重合体を見出すことが特に重要と考え鋭意検討を行った。その結果、例えば、それぞれ異なる特定の機能を有することを特徴とする2種の重合体を組み合わせることにより得られる重合体組成物が、高カルシウムイオン捕捉作用を示し且つ高硬度水下においても高いクレー分散作用を有することを見出した。また、これら重合体組成物を含有してなる洗剤組成物が高硬度水下においても非常に高い洗浄力を有することを見出した。

[0009]

そして、その重合体組成物が持つ、カルシウムイオン捕捉能 0. 4 0以上且つ 高硬度水下におけるクレー分散能が 0. 6 0以上である物性が、例えば洗剤組成 物用の重合体組成物として非常に有用である事を見出し本発明に至った。

[0010]

従って本発明の課題は、高カルシウムイオン捕捉作用を示し且つ高硬度水下に おいても高クレー分散作用を示す特定の重合体組成物、該重合体組成物の製造方 法、及び該重合体組成物を含有してなることを特徴とする洗剤組成物、さらには 該重合体組成物の特徴を活かした洗剤組成物以外の用途を提供することにある。

[0011]

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明は、以下の構成を提供する。

[0012]

①モノエチレン性不飽和モノカルボン酸(塩)単量体及び/又はモノエチレン性不飽和ジカルボン酸(塩)単量体由来の構造単位を有する水溶性ポリカルボン酸系重合体を含む重合体組成物であって、カルシウムイオン捕捉能 0.40以上且つ高硬度水下におけるクレー分散能が 0.60以上である事を特徴とする重合体組成物。

[0013]

②必須成分として、カルシウムイオン捕捉能が 0.45以上である重合体 Aと

高硬度水下におけるクレー分散能が 0.65以上である重合体 B を配合してなる 重合体組成物であって、該重合体組成物の物性が、カルシウムイオン捕捉能 0.40以上且つ高硬度水下におけるクレー分散能が 0.60以上であることを特徴 とする重合体組成物。

[0014]

③上記2の重合体組成物において、配合割合が重量比で、重合体A/重合体B=20/80~95/5の比率であることを特徴とする重合体組成物。

[0015]

④カルシウムイオン捕捉能が 0. 45以上である重合体 A と高硬度水下におけるクレー分散能が 0. 65以上である重合体 B を、重量比で、重合体 A / 重合体 B =  $20/80\sim95/5$  の比率で混合することにより、カルシウムイオン捕捉能 0. 40以上且つ高硬度水下におけるクレー分散能が 0. 60以上である重合体組成物を製造する方法。

[0016]

⑤上記①~③に何れか1項に記載の重合体組成物を含有してなることを特徴と する洗剤組成物。

[0017]

【発明の実施の形態】

以下本発明である、高カルシウムイオン捕捉作用を示し且つ高硬度水下においても高クレー分散作用を示す特定の重合体組成物、該重合体組成物の製造方法、 及び該重合体組成物を含有してなることを特徴とする洗剤組成物、さらには該重 合体組成物の特徴を活かした洗剤組成物以外の用途について詳細に説明する。

[0018]

[特定の重合体組成物]

本発明における特定の重合体組成物は、カルシウムイオン捕捉能が 0.40以上、且つ高硬度水下におけるクレー分散能が 0.60以上であることを特徴とする、モノエチレン性不飽和モノカルボン酸(塩)単量体及び/又はモノエチレン性不飽和ジカルボン酸(塩)単量体由来の構造単位を有する水溶性ポリカルボン酸系重合体或は重合体混合物を含む重合体組成物である。

## [0019]

具体的には、例えば、必須成分としてカルシウムイオン捕捉能が 0. 4 5以上である重合体 A と高硬度水下におけるクレー分散能が 0. 6 5以上である重合体 B を配合してなる重合体を含有することを特徴とするモノエチレン性不飽和モノカルボン酸(塩)単量体及び/又はモノエチレン性不飽和ジカルボン酸(塩)単量体由来の構造単位を有する水溶性ポリカルボン酸系重合体混合物を含む重合体組成物であり、好ましくはその配合割合が重量比で、重合体 A / 重合体 B = 2 0 / 8 0 ~ 9 5 / 5 の比率であることを特徴とする上記該重合体混合物を含む重合体組成物等が挙げられる。なお、カルシウムイオン捕捉能及び高硬度水下におけるクレー分散能についての定義及び測定方法については、実施例の項にて説明する。この様に、例えば、それぞれ異なる物性を持つ、重合体 A と重合体 B を混合することで、本発明の特定の物性を持つ重合体組成物を得ることができるが、本発明の重合体組成物を得る方法は特に、混合する方法に限定されるものではない。また、本発明の重合体組成物が持つその物性は非常に有用である。

## [0020]

また、上記特定のパラメータを満たす本発明の重合体組成物においては、上記した様に、モノエチレン性不飽和モノカルボン酸(塩)単量体由来の構造単位及び/又はモノエチレン性不飽和ジカルボン酸(塩)単量体由来の構造単位を有する水溶性ポリカルボン酸系重合体或は重合体混合物を含むことを特徴とするが、これら水溶性ポリカルボン酸系重合体或は重合体混合物の本発明の重合体組成物への含有量(配合量)は、重合体組成物が上記特定のパラメータを満たせば特に限定されるものではない。

# [0021]

本発明の重合体組成物を100重量%とすると、好ましくは、上記水溶性ポリカルボン酸系重合体或は重合体混合物重合の含有量が、50重量%以上である。(具体的には50~100重量%の範囲の含有量である。)。より好ましくは70重量%以上で(具体的には70~100重量%の範囲の含有量である。)、より好ましくは80重量%以上(具体的には80~100重量%の範囲の含有量である。)、さらに好ましくは90重量%以上(具体的には90~100重量%の

範囲の含有量である。)である。

[0022]

本発明の重合体組成物における、上記水溶性ポリカルボン酸系該重合体或は重合体混合物の含有量(配合量)が、50重量%未満である場合には、本発明の特徴であるカルシウムイオン捕捉能及び高硬度水下におけるクレー分散能の両パラメータの何れかまたは双方とも満たさなくなる恐れがあり好ましくない。従って、特に、高硬度の水下における洗浄力を持たせることが困難になる。なお、本発明の重合体組成物における、上記該水溶性ポリカルボン酸系重合体或は重合体以外の他の配合成分としては、特に限定されるものではなく、必要に応じ目的に合わせて、上記範囲内で配合すれば良い。

[0023]

ここで、本発明の重合体組成物の実施形態においては、必須成分としてカルシウムイオン捕捉能が 0.45以上である重合体 A と、高硬度水下におけるクレー分散能が 0.65以上である重合体 B を配合してなる重合体混合物を含有する事が好ましい。より好ましくはその配合割合が重量比で、重合体 A / 重合体 B = 20/80~95/5の比率であることである。

この実施形態において、配合する対象が、上記に該当する、重合体Aと重合体Bを必須的に含む重合体混合物である場合には、重合体Aと重合体Bの合計量の配合量(含有量)が、本発明の該重合体組成物への配合量(含有量)となる。本発明の重合体組成物においては、本願の特定のパラメータ物性を満たす重合体あるいは重合体混合物の、本発明の重合体組成物を100重量%とした時の含有量がわかれば、上記の重量比で、重合体Aと重合体Bの実際の配合量(含有量)を算出することが可能である。

[0024]

すなわち、本発明の実施形態の1つである、必須成分としてカルシウムイオン 捕捉能が0.45以上である重合体Aと、高硬度水下におけるクレー分散能が0.65以上である重合体Bを配合してなる重合体混合物を含有する事によって得られた本発明の重合体組成物にあっても、重合体Aと重合体Bの合計量で算出できるその含有量は、重合体組成物が上記の特定のパラメータを満たせば特に限定さ れるものではないが、本発明の重合体組成物を100重量%とすると、好ましくは、上記重合体Aと重合体Bの合計量の含有量が、50重量%以上である。(具体的には50~100重量%の範囲の含有量である。)。

[0025]

より好ましくは70重量%以上で(具体的には70~100重量%の範囲の含有量である。)、より好ましくは80重量%以上(具体的には80~100重量%の範囲の含有量である。)、さらに好ましくは90重量%以上(具体的には90~100重量%の範囲の含有量である。)である。

[0026]

なお、本発明の重合体組成物における、本願の特定のパラメータ物性を満たす 重合体あるいは重合体混合物の含有量は、得られる重合体組成物の所望の物性で その含有量を決定すればよい。その含有量としては、好ましくは、上記の含有量 を採用することができる。

また、上記特定のパラメータを満たす本発明の重合体組成物において含有される、上記の、モノエチレン性不飽和モノカルボン酸(塩)単量体由来の構造単位及び/又はモノエチレン性不飽和ジカルボン酸(塩)単量体由来の構造単位を有する水溶性ポリカルボン酸系重合体或は重合体混合物は、より具体的には、本文で記載される、所定の重合体を製造する原料である、各種単量体を含む単量体成分を用いて重合することによって得る事ができる。

[0027]

より具体的には、これら本発明に重合体組成物を得るために、使用する水溶性ポリカルボン酸系重合体或は重合体混合物にあっては、本文で記載される、所定の水溶性ポリカルボン酸系重合体を製造する原料である、各種単量体を含む単量体成分を用いて重合することによって得られた、エチレン性不飽和モノカルボン酸(塩)単量体由来の構造単位及び/又はモノエチレン性不飽和ジカルボン酸(塩)単量体由来の構造単位を有する水溶性ポリカルボン酸系重合体或は重合体混合物を用いることが好ましい形態である。

[0028]

以下、本発明における特定の重合体組成物における各構成要件について、具体

的にさらに詳細に説明する。

[0029]

(重合体組成物の物性)

本発明における特定の重合体組成物の物性は、カルシウムイオン捕捉能が 0.4 0以上且つ高硬度水下におけるクレー分散能が 0.5 0以上、好ましくはカルシウムイオン捕捉能が 0.4 0以上且つ高硬度水下におけるクレー分散能が 0.6 0以上であることを特徴とする。

[0030]

これらカルシウムイオン捕捉能及び高硬度水下におけるクレー分散能の両パラメータを満たすことで、例えば、該重合体組成物を含有させてなることを特徴とする洗剤組成物は、低硬度水では勿論、高硬度水下においても非常に優れた洗浄力を発揮する。カルシウムイオン捕捉能 0.40未満では、カルシウム等の硬度成分の捕捉が十分でなく、前述の通り特に高硬度水下において、界面活性剤の不溶化を招き洗浄力が低下する恐れがあり好ましくない。また、高硬度水下におけるクレー分散能が 0.50未満では泥汚れ (無機粒子) に対する分散作用が十分でないため、特に白布の再汚染防止能が悪化する恐れがあり好ましくない。

[0031]

(水溶性ポリカルボン酸系重合体)

本発明における水溶性ポリカルボン酸系重合体は、モノエチレン性不飽和モノカルボン酸(塩)単量体及び/又はモノエチレン性不飽和ジカルボン酸(塩)単量体由来の構造を有することを特徴とする水溶性の重合体である。

[0032]

モノエチレン性不飽和モノカルボン酸(塩)単量体としては、具体的には、例えば、アクリル酸(塩)、メタクリル酸(塩)、クロトン酸(塩)、αーヒドロキシアクリル酸(塩)等が挙げられ、これらを単独で用いても良いし、2種以上の混合物として用いても良い。これらの中で特に好ましくはアクリル酸(塩)、メタクリル酸(塩)及びこれらの混合物である。

[0033]

ここで(塩)とは、本発明においては、酸型でも、部分塩型でも、完全塩型で

も、あるいはこれらの混合物でも良いことを表し、以下これらを単に(塩)とのみ表記する。塩としては、例えば、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン塩等が挙げられる。これらの塩は単独で用いても良いし、2種以上の混合物として用いても良い。塩とする場合においての好ましい形態は、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩であり、特に好ましくはナトリウム塩である。

## [0034]

モノエチレン性不飽和ジカルボン酸(塩)単量体としては、具体的には、例えば、マレイン酸(塩)、フマル酸(塩)、イタコン酸(塩)、シトラコン酸(塩)、或はこれらのうち無水物が存在するものはその無水物等が挙げられ、これらを単独で用いても良いし、2種以上の混合物として用いても良い。これらの中で特に好ましくはマレイン酸(塩)、及びその無水物、フマル酸(塩)、或はこれらの混合物である。

#### [0035]

また、本発明における該重合体においては、必要に応じて、スルホン酸(塩) 基を含有するモノエチレン性単量体(塩)由来の構造を有しても良く、さらに場合によっては、他の共重合体可能な、例えば水酸基を含有するようなモノエチレン性不飽和単量体由来の構造をを有しても良い。スルホン酸基を導入することで、場合によっては本発明の課題の一つである高硬度水下におけるクレー分散能が非常に向上することがある。

## [0036]

スルホン酸(塩)基を含有するモノエチレン性単量体(塩)としては、例えば、ピニルスルホン酸(塩)、アリルスルホン酸(塩)、メタリルスルホン酸(塩)、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、スルホプロピルアクリレート、スルホプロピルメタクリレート、3ーアリロキシー2ーヒドロキシプロパンスルホン酸(塩)、スチレンスルホン酸(塩)、2ーアクリルアミドー2ーメチルプロパンスルホン酸(塩)、2ーヒドロキシー3ブテンスルホン酸(塩)等が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上の混合物で用

いても良い。好ましくは、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸 、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3ブテンスルホン酸(塩)である。

[0037]

また、本発明における該重合体の重量平均分子量は、特には限定されないが、 好ましくは500~200000、より好ましくは1000~100000である。より好ましくは、2000~80000である。重量平均分子量が500未 満ではカルシウムイオン捕捉能が著しく低下する恐れがあり好ましくなく、また、重量平均分子量が20000を越えると高硬度水下におけるクレー分散能が 著しく悪化する恐れがあり好ましくない。なお、重量平均分子量の測定方法については、実施例の項にて説明する。

[0038]

そして、本発明における該重合体の実施の形態としては、勿論、一の製造工程 において得られるいわゆる一剤の重合体をしてなっても良いし、或はそれぞれ別 の製造工程において製造された2種以上の重合体を含む混合物であっても良い。

[0039]

2種の重合体の混合物としては、具体的には、例えば、必須成分としてカルシウムイオン捕捉能が 0. 4 5以上である重合体 A と高硬度水下におけるクレー分散能が 0. 6 5以上である重合体 B を配合してなる重合体混合物であることを特徴とし、好ましくはその配合割合が重量比で、重合体 A / 重合体 B = 2 0 / 8 0 ~ 9 5 / 5 の比率であることを特徴とする重合体混合物が挙げられる。ここで例示した重合体混合物を、以下では本発明における特定の重合体混合物と表記し、次項にて詳細に説明する。

[0040]

(本発明における特定の重合体混合物)

本発明における特定の重合体混合物は、必須成分としてカルシウムイオン捕捉能が 0.45以上である重合体Aと高硬度水下におけるクレー分散能が 0.65以上である重合体Bとを配合してなることを特徴とする。

[0041]

これにより、本発明の本質的な目的である、カルシウムイオン捕捉能が 0.4 0以上であり且つ高硬度水下におけるクレー分散能が 0.5 0以上である重合体組成物、好ましくはカルシウムイオン捕捉能が 0.4 0以上であり且つ高硬度水下におけるクレー分散能が 0.6 0以上である重合体組成物を得ることができる

## [0042]

上記重合体Aと重合体Bの配合比率は、上記特定のパラメータを満たせば特に限定されるものではないが、好ましくは重量比で、重合体A/重合体B=20/80~95/5、より好ましくは30/70~90/10である。これらの配合比率から外れると、カルシウムイオン捕捉能あるいは高硬度水下におけるクレー分散能の何れかのパラメータが満たされなくなる恐れがあり好ましくない。

## [0043]

次に、本発明の重合体混合物における必須成分である重合体A及び重合体Bについて説明する。

# [0044]

#### <重合体A>

本発明の重合体混合物における必須成分である重合体Aは、カルシウムイオン 捕捉能が0.45以上、好ましくは0.47以上さらに好ましくは、0.49以 上となる物性を有する重合体であり、非常に高いカルシウムイオン捕捉能を有す ることを特徴とする。該重合体Aは、上記パラメータを満たせば特に限定される ものではないが、好ましくは以下に示す水溶性ポリカルボン酸系重合体である。

#### [0045]

上記カルシウムイオン捕捉能を満たす水溶性ポリカルボン酸系重合体としては、例えば、マレイン酸(系)重合体(塩)、フマル酸(系)重合体(塩)、アクリル酸/マレイン酸(系)共重合体(塩)、メタクリル酸/マレイン酸(系)共重合体(塩)、アクリル酸/フマル酸(系)共重合体(塩)、メタクリル酸/フマル酸(系)共重合体(塩)、サクリル酸/フマル酸(系)共重合体(塩)、サクリル酸/フマル酸(系)共重合体のうち、特に好ましくは、アクリル酸/マレイン酸(系)共重合体(塩)、アクリル酸/フマル酸(系)共

重合体(塩)である。また、共重合体の組成比率は任意であるが、好ましくはm o1比で10/90~90/10、より好ましくは20/80~80/20である。

#### [0046]

これら重合体の重量平均分子量は、特には限定されないが、好ましくは100 0~20000、より好ましくは3000~10000である。重量平均分 子量が1000未満であるとカルシウムイオン捕捉能が著しく低下する恐れがあ り好ましくない。また、重量平均分子量が200000を越えると、例えば洗剤 **組成物として使用する場合、水への溶解性が問題となるが、200000を越え** る髙分子量体はたとえ水溶性を有していても、その溶解速度が著しく遅くなる恐 れがあり、そのため結果的に十分な効果が得られなく恐れがあり好ましくない。 ここで(系)とは、本発明においては、例えば、マレイン酸(系)重合体におい ては、マレイン酸由来の構造単位の含有量が90mo1%以上であり他の共重合 可能な単量体由来の構造単位が10mo1%以下で含有している重合体、マレイ ン酸/アクリル酸(系)重合体においては、マレイン酸とアクリル酸のそれぞれ の単量体由来の構造単位の合計量が90mo1%以上であり他の共重合可能な単 **量体由来の構造単位が10mo1%以下で含有している重合体であることを表し** 、以下これらを単に(系)とのみ表記する。他の共重合可能な単量体としては、 上記重合体Aの物性を損なわないものであれば特に限定されるものではないが、 好ましくは水溶性モノエチレン性単量体、特に好ましくはカルボン酸含有単量体 、スルホン酸含有単量体、水酸基含有単量体である。

#### [0047]

また、上記重合体における、他の共重合可能な単量体由来の構造単位の含有量は、好ましくは10mol%以下であるが、より好ましくは5mol%未満であり、さらに好ましくは、3mol%未満であり、最も好ましくは含有されていないことである。

つまり、本発明の、上記重合体における、これら他の共重合可能な単量体由来の 構造単位の含有量の範囲は、0-10mol%以下の範囲である。より好ましく は0-5mol%の範囲であり、さらに好ましくは、0-3mol%の範囲であ る。

[0048]

従って、重合体Aとして、特に好ましい形態は、重量平均分子量が3000~10000である、組成比がmo1比で20/80~80/20であるアクリル酸/マレイン酸(系)共重合体(塩)、アクリル酸/フマル酸(系)共重合体(塩)、およびこれらの混合物であり、塩である場合はナトリウム塩、カリウム塩である。そして、最も好ましい形態は、他の成分が含有されていない上記のアクリル酸/マレイン酸共重合体(塩)、アクリル酸/フマル酸共重合体(塩)であり、塩である場合はナトリウム塩、カリウム塩である。

[0049]

なお、重合体Aの製造にあたっては、特に限定されるものではなく、従来公知の方法により製造すれば良いが、上記特に好ましい形態であるアクリル酸/マレイン酸共重合体(塩)等の製造する際には、好ましくは水系溶媒中で攪拌均一重合である。

[0050]

## <重合体B>

本発明の重合体混合物におけるもう一方の必須成分である重合体Bは、高硬度 水下におけるクレー分散能が0.65以上、好ましくは0.70以上さらに好ま しくは、0.75以上となる物性を有する重合体であり、高硬度水下においても 非常に高いクレー分散能を有することを特徴とする。該重合体Bは、上記パラメ ータを満たせば特に限定されるものではないが、好ましくは以下に示す水溶性ポ リカルボン酸系重合体である。

[0051]

上記高硬度水下におけるクレー分散能を満たす水溶性ポリカルボン酸系重合体としては、例えば、アクリル酸(系)重合体(塩)、メタクリル酸(系)重合体(塩)、 アクリル酸/スルホン酸基含有単量体(系)共重合体(塩)、 メタクリル酸/スルホン酸基含有単量体(系)共重合体(塩)、 アクリル酸/水酸基含有単量体(系)共重合体(塩)、 メタクリル酸/水酸基含有単量体(系) 共重合体(塩)、 メタクリル酸/水酸基含有単量体(系) 共重合体(塩)等が挙げられ、これらは

1種のみを用いても良く、2種以上の混合物として用いても良い。これら重合体のうち、特に好ましくは、アクリル酸(系)重合体(塩)、アクリル酸/スルホン酸基含有単量体(系)共重合体(塩)である。また、スルホン酸基含有単量体由来の構造単位の含有量は、好ましくは5~50mo1%、より好ましくは10~30mo1%である。

## [0052]

スルホン酸基含有単量体としては、例えば、ビニルスルホン酸(塩)、アリルスルホン酸(塩)、メタリルスルホン酸(塩)、スルホエチルアクリレート、スルホプロピルアクリレート、スルホプロピルメタクリレート、3ーアリロキシー2ーヒドロキシプロパンスルホン酸(塩)、スチレンスルホン酸(塩)、2ーアクリルアミドー2ーメチルプロパンスルホン酸(塩)、2ーヒドロキシー3ブテンスルホン酸(塩)等が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上の混合物で用いても良い。好ましくは、3ーアリロキシー2ーヒドロキシプロパンスルホン酸、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、2ーヒドロキシー3ブテンスルホン酸(塩)である。

#### [0053]

これら重合体の重量平均分子量は、特には限定されないが、好ましくは1000~10000、より好ましくは1000~1000である。重量平均分子量がこっらの範囲より逸脱すると、高硬度水下におけるクレー分散能は著しく低下する恐れがあり好ましくない。

#### [0054]

従って、重合体Bとして、特に好ましい形態は、重量平均分子量が1000~1000である、アクリル酸(系)重合体(塩)、アクリル酸/スルホン酸基含有単量体(系)共重合体(塩)およびこれらの混合物であり、スルホン酸基含有単量体を用いる場合は、好ましい単量体としてはーアリロキシー2ーヒドロキシプロパンスルホン酸、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、2ーヒドロキシー3ブテンスルホン酸(塩)、これら単量体由来の構造単位の含有量は好ましくは10~30mo1%である。また、塩である場合はナトリウム塩、カリウム塩である。そして、最も好ましい形態は、他の成分が含有され

ていない上記のアクリル酸重合体(塩)、アクリル酸/スルホン酸基含有単量体 共重合体(塩)およびこれらの混合物であり、スルホン酸基含有単量体を用いる 場合は、好ましい単量体としてはーアリロキシー2ーヒドロキシプロパンスルホ ン酸、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、2ーヒドロキ シー3ブテンスルホン酸(塩)、これらの単量体由来の構造単位の含有量は好ま しくは10~30mo1%である。また、塩である場合はナトリウム塩、カリウ ム塩である。

## [0055]

なお、また重合体 B の製造においても、重合体 A の製造と同様に、特に限定されるものではなく、従来公知の方法により製造すれば良いが、上記特に好ましい 形態であるアクリル酸重合体(塩)、アクリル酸/スルホン酸基含有単量体共重 合体(塩)等の製造をする際には、好ましくは水系溶媒中で攪拌均一重合である

## [0056]

<特定の重合体組成物の製造方法>

次に、本発明の別の課題である特定の重合体組成物の製造方法について詳細に 説明する。

#### [0057]

本発明におけるカルシウムイオン捕捉能 0. 4 0以上且つ高硬度水下における クレー分散能が 0. 5 0以上である特定の重合体組成物の製造方法は、特に限定 されるものではないが、具体的に好ましくは、例えば、カルシウムイオン捕捉能 が 0. 4 5以上である重合体 A と高硬度水下におけるクレー分散能が 0. 6 5以上である重合体 B を重量比で重合体 A / 重合体 B = 2 0 / 8 0 ~ 9 5 / 5 の比率 で混合し、該重合体混合物が 5 0 重量%以上配合されて製造されることを特徴と する。

## [0058]

ここで、重合体A及び重合体Bは前述の通りである。また、重合体Aと重合体Bの混合比率も前述の通りであり、重量比で重合体A/重合体B=20/80~95/5、より好ましくは30/70~90/10である。さらに、該重合体混

合物の本発明にの特定の重合体組成物における配合量についても、前述の通りであり、重合体Aと重合体Bの合計量で50重量%以上、より好ましくは80重量%、さらに好ましくは90重量%以上である。

[0059]

以下、ここでは、本発明の製造方法における重合体Aと重合体Bの混合方法について説明する。重合体Aと重合体Bの混合方法は、特には限定されないが、例えば次に示すような方法が挙げられる。

[0060]

①重合体A及び重合体B双方とも予め製造した後、所望の比率となるようにこれら

を混合する。

[0061]

②一方の重合体を予め製造する。次に、他方の重合体を製造しながら、この予め製

造された重合体を、所望の比率となるように添加して、結果として混合物を 製造

する。

[0062]

③一方の重合体を製造し、所望の比率となるように、引き続き他方の重合体の 製造

を行ない、結果として混合物を製造する。

これらのうち、重合体混合物の設計の簡便さ、及び品質の安定性の面から、①の 方法が好ましい。次に、上記①~③についてさらに詳しく説明する。

[0063]

①の方法については、具体的には、双方溶液状態で混合する溶液-溶液混合、 双方粉末状態で混合する粉末-粉末混合、また一方が溶液で他方が粉末状態で混合する溶液-粉末混合等が挙げられる。混合後の状態が溶液状態である溶液-溶液混合及び溶液-粉末混合においては、攪拌することにより、全体として均一である混合物溶液が得られる。混合後の状態が粉末状態である粉末-粉末混合にお いては、全体として均一とするためには、好ましくは双方の重合体が微粉砕された粉末で、十分に混合攪拌されている必要がある。全体として均一でない場合、即ち、混合物成分に偏りがある場合、その偏りのある特定の部分では、本発明の特徴であるカルシウムイオン捕捉能 0. 4 0以上且つ高硬度水下におけるクレー分散能が 0. 5 0以上である特定の機能を満たさなく恐れがあり好ましくない。

[0064]

また、本方法においては、重合体A及び重合体Bを予め製造しておく必要があるが、これらの製造方法については、前述の通り、特に限定はされるものではないが、好ましくは水系溶媒中での攪拌均一重合である。また、双方または何れか一方を粉末状態として用いる際の、粉末化方法においても、特に限定されるものではなく、従来公知の方法により粉末化すれば良い。なお、ここで粉末状態とは広い意味で用いることとし、いわゆる粉末状、顆粒状、ペレット状、さらには場合によっては、ペースト状、ゲル状等の全てを含むものとする。

[0065]

以上の通りの方法により、全体として均一な混合物が溶液状、あるいは粉末状で得られる。勿論、混合物の性状は目的に応じた状態とすれば良く、溶液状で得られた混合物を場合によっては粉末状にしても良く、粉末状で得られた混合物でも場合によっては溶液状として使用しても構わない。

[0066]

次に②の方法について説明する。この方法は、一方の重合体の製造中に、他方の予め製造されている重合体を、所望の比率となるように添加することにより、混合物を得るというものである。重合体の製造方法については前述の通りである。予め製造されている重合体の添加方法については、特に限定されるものではなく、重合初期、重合途中、重合終了間際の何れの時においても良く、一括投入でも、間欠投入でも、連続投入でも良く、また均一投入でも、不均一投入でも構わない。また、溶液状でも粉末状で添加しても構わない。目的に合わせ必要に応じて、適宜設定すれば良い。但し、実質上重合が終了した後に、予め製造されている重合体を添加するのは、上記①の方法に他ならないことになる。

[0067]

さらに③の方法について説明する。この方法は、一方の重合体を製造し、所望の比率となるように、さらに引き続いて他方の重合体を製造するものである。この方法は、上記②の方法における、一方の重合体の製造中において予め製造されている重合体を初期一括添加する方法の変形方法である。②の方法との相違点は、一方の重合体の製造が完了しないうちに他方の重合体の製造も開始することであり、一種の連続重合的要素をもつ。この一種の連続重合的方法は、同一の反応釜において行われても良いし、2以上の反応釜において連続的に製造されても良い。

#### [0068]

[特定の重合体組成物を含有してなる洗剤組成物]

引き続いて、本発明のさらに別の課題である特定の重合体組成物を含有してなる る洗剤組成物について説明する。

本発明における洗剤組成物は、上記重合体組成物、即ち、カルシウムイオン捕捉能が0.40以上且つ高硬度水下におけるクレー分散能が0.50以上、好ましくはカルシウムイオン捕捉能が0.40以上且つ高硬度水下におけるクレー分散能が0.60以上であることを特徴とする重合体組成物、その一つの実施形態として、必須成分としてカルシウムイオン捕捉能が0.45以上である重合体Aと高硬度水下におけるクレー分散能が0.65以上である重合体Bとを配合してなることを特徴とする重合体組成物を含有してなることを特徴とする。

#### [0069]

本発明の洗剤組成物においては、該重合体組成物の配合量、すなわち洗剤組成物を100重量%とした時の、本発明の重合体組成物の含有量が洗剤組成物全体の1~20重量%であり、界面活性剤の配合量が洗剤組成物全体の5~70重量%であると好ましく、場合により酵素を5重量%以下の範囲で添加しても良い。

#### [0070]

該重合体組成物の配合量が1重量%未満であると添加効果が現れず、また20 重量%を超えるともはや添加した効果が洗浄力の向上につながらず経済的にも不 利となり好ましくない。また、洗剤組成物の主剤である界面活性剤の量が上記の 範囲を外れると、他の成分とのバランスが崩れ洗剤組成物の洗浄力に悪影響を及 ぼす恐れがあり好ましくない。酵素を配合した場合、洗浄力の向上に寄与するが、5重量%を超えると、もはや添加した効果が現れず経済的にも不利となり好ましくない。

界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、両性界面活性剤およびカチオン界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1つを使用することができる。アニオン界面活性剤としては、特には限定されないが、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテル硫酸塩、アルキルまたはアルケニル硫酸塩、αーオレフィンスルホン酸塩、αースルホ脂肪酸またはエステル塩、アルカンスルホン酸塩、飽和または不飽和脂肪酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテルカルボン酸塩、アミノ酸型界面活性剤、Nーアシルアミノ酸型界面活性剤、アルキルまたはアルケニルリン酸エステルまたはその塩等を挙げることができる。

ノニオン界面活性剤としては、特には限定されないが、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルまたはアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、高級脂肪酸アルカノールアミドまたはそのアルキレンオキサイド付加物、ショ糖脂肪酸エステル、アルキルグリコキシド、脂肪酸グリセリンモノエステル、アルキルアミンオキサイド等を挙げることができる。

両性界面活性剤としては、特には限定されないが、例えば、カルボキシ型また はスルホベタイン型両性界面活性剤等を挙げることができ、カチオン界面活性剤 としては、特には限定されないが、例えば、第4級アンモニウム塩等を挙げるこ とができる。

本発明における洗剤組成物に配合される酵素としては、プロテアーゼ、リパーゼ、セルラーゼ等を使用することができる。特に、アルカリ洗浄液中で活性が高いプロテアーゼ、アルカリリパーゼおよびアルカリセルラーゼが好ましい。

さらに、本発明の洗剤組成物には、必要に応じて、公知のアルカリビルダー、 キレートビルダー、再付着防止剤、ソイルリリース剤、色移り防止剤、柔軟剤、 蛍光剤、漂白剤、漂白助剤、香料等の洗剤組成物に常用される成分を配合しても よい。また、ゼオライトを配合してもよい。

[0071]

アルカリビルダーとしては、珪酸塩、炭酸塩、硫酸塩等を用いることができる。キレートビルダーとしては、ジグリコール酸、オキシカルボン酸塩、EDTA(エチレンジアミン四酢酸)、DTPA(ジエチレントリアミン六酢酸)、クエン酸等を必要に応じて使用することができる。あるいは公知の水溶性ポリカルボン酸系ポリマーを本発明の効果を損なわない範囲で使用しても良い。

[0072]

[特定の重合体組成物におけるその他の用途]

最後に、本発明のさらに別の課題である本発明の特定の重合体組成物の特徴を活かした洗剤組成物以外の他の用途について説明する。具体的には、本発明の特定の重合体組成物は、無機顔料分散剤、水処理剤、繊維処理剤等の用途に用いる事ができる。以下、これらの好ましい実施形態について説明する。

[0073]

### (無機顔料分散剤)

上記重合体組成物を含んでなることを特徴とする無機顔料分散剤は、好ましく は本発明の重合体組成物からなり、必要に応じて、他の配合剤として、縮合リン 酸およびその塩、ホスホン酸およびその塩、ポリビニルアルコールを用いても良 い。

[0074]

本発明の無機顔料分散剤中における、本発明の重合体組成物の含有量は、特に限定されるものではないが、好ましくは、5-100重量%である。また性能、効果に影響しない範囲で、公知の水溶性重合体を含んでいてもよい。

何れの場合においても、この分散剤は、紙コーティングに用いられる重質ない しは軽質炭酸カルシウム、クレイの無機顔料の分散剤として良好な性能を発揮す る。例えば、本発明の無機顔料分散剤を無機顔料に少量添加して水中に分散する ことにより、低粘度でしかも高流動性を有し、かつ、それらの性能の経日安定性 が良好な、高濃度炭酸カルシウムスラリーのような高濃度無機顔料スラリーを製 造することができる。

本発明の無機顔料分散剤の使用量は、無機顔料100重量部に対して0.05 ~2.0重量部が好ましい。使用量が0.05部より少ないと、充分な分散効果 が得られず、逆に2.0重量部を超えると、もはや添加量に見合った効果が得られず経済的にも不利となる恐れがあるため好ましくない。

[0075]

(水処理剤)

上記重合体組成物を含んでなることを特徴とする水処理剤は、好ましくは、本発明の重合体組成物からなり、必要に応じて、他の配合剤として、重合リン酸塩、ホスホン酸塩、防食剤、スライムコントロール剤、キレート剤を配合した組成物とすることもできる。いずれの場合でも、冷却水循環系、ボイラー水循環系、海水淡水化装置、パルプ蒸解釜、黒液濃縮釜等でのスケール防止に有用である。また、性能、効果に影響しない範囲で公知の水溶性重合体を含んでもよい。

[0076]

## (繊維処理剤)

上記重合体組成物を含んでなることを特徴とする繊維処理剤は、染色剤、過酸化物および界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1つと、本発明の上記重合体組成物を含む。本発明の繊維処理剤における本発明の重合体組成物の含有量は、特に限定されるものではなく。好ましくは、1-100重量%である。より好ましくは、5-100重量%である。性能、効果に影響しない範囲で公知の水溶性重合体を含んでいてもよい。しかし、物性を考慮し、繊維処理剤中の、重合体成分としては、好ましくは、本発明の重合体組成物からなる、繊維処理剤の形態がより好ましい。

[0077]

以下に、より実施形態に近い形での、本発明の繊維処理剤の配合例を示す。この繊維処理剤は、繊維処理における精錬、染色、漂白、ソーピングの工程で使用することができる。染色剤、過酸化物および界面活性剤としては繊維処理剤に通常使用されるものが挙げられる。

[0078]

上記共重合体と、染色剤、過酸化物および界面活性剤からなる群より選ばれる 少なくとも1つとの配合比率は、たとえば、繊維の白色度、色むら、染色けんろ う度の向上のためには、繊維処理剤純分換算で、本発明の重合体組成物1重量部 に対して、染色剤、過酸化物および界面活性剤からなる群より選ばれる少なくと も1つを0.1~100重量部という割合で配合された組成物を繊維処理剤とし て用いることが好ましい。

[0079]

例えば、上記純分換算で配合された繊維処理剤の所定濃度の水溶液状態が、本 発明の繊維処理剤の実施形態の好ましい一つである。使用形態、使用目的により 、その所定の濃度を決めることができる。特に限定されるものではない。

[0080]

本発明の繊維処理剤を使用できる繊維は特に限定されないが、たとえば、木綿、麻等のセルロース系繊維、ナイロン、ポリエステル等の化学繊維、羊毛、絹糸等の動物性繊維、人絹等の半合成繊維およびこれらの織物および混紡品が挙げられる。

本発明の繊維処理剤を精錬工程に適用する場合は、本発明の共重合体と、アルカリ剤および界面活性剤とを配合することが好ましい。漂白工程に適用する場合では、本発明の共重合体と、過酸化物と、アルカリ性漂白剤の分解抑制剤としての珪酸ナトリウム等の珪酸系薬剤とを配合するのが好ましい。

[0081]

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例 に限定されるものではない。なお、「%」は「重量%」を示す。

[0082]

(物性測定方法)

まず、本発明において根幹をなす重要なパラメータであるカルシウムイオン捕捉能及び高硬度水下におけるクレー分散能の測定方法を記載する。また、参考のため、使用する重合体の重量平均分子量を測定したので、重量平均分子量の測定方法についても併せて記載する。

[0083]

**<カルシウムイオン捕捉能>** 

①まず、検量線用カルシウムイオン標準液として、塩化カルシウム2水和物を

用いて、0.01mo1/1、0.001mo1/1、0.0001mo1/1の水溶液をそれぞれ50g調製し、4.8%NaOH水溶液でpHを9~11の範囲に調製し、さらに4mo1/1の塩化カリウム水溶液(以下4M-KC1水溶液と略す)を1m1を添加した後、マグネチックスターラーを用いて十分に攪拌して検量線用サンプル液を作成した。また、試験用カルシウムイオン標準液として、同じく塩化カルシウム2水和物を用いて、0.0012mo1/1の水溶液を必要量(1サンプルにつき50g使用)調製した。

[0084]

②次いで、100ccビーカーに試験サンプル(重合体)を固形分換算で10mg秤量し、①で調製した試験用のカルシウムイオン標準液50gを添加しマグネチックスターラーを用いて十分に攪拌した。さらに、検量線用サンプル液と同様に、4.8%NaOH水溶液でpHを9~11の範囲に調製し、4M-KC1水溶液を1m1を添加して試験用サンプル液を作成した。

[0085]

③このようにして作成した検量線用サンプル液、試験用サンプル液を、オリオン社製イオンアナライザーEA920を用いて、オリオン社製カルシウムイオン電極93-20により測定を行った。

[0086]

④検量線及び試験用のサンプル液の測定値から、サンプル(重合体)が捕捉したカルシウムイオン量を計算により求め、その値を重合体固形分1g当りの捕捉量を炭酸カルシウム換算のg数で表わし、この値をカルシウムイオン捕捉能値とした。

[0087]

〈高硬度水下におけるクレー分散能〉

①まず、グリシン67.56g、塩化ナトリウム52.6g、1mo1/1のNaOH水溶液60m1にイオン交換水を加えて600gとしたグリシン緩衝溶液を調整した。

[0088]

②塩化カルシウム2水和物を0.3268g、①の調整液60gを取って、純

水を加えて1000gとし、分散液を調整した。また、固形分換算で0.1%の 重合体水溶液を調整した。

[0089]

③約30ccの実験に用いる一般的な試験管に、JIS試験用粉体I,8種(関東ローム,微粒:日本粉体工業技術協会)のクレー0.3gを入れ、②の分散液27g、重合体水溶液3gを添加した。この時、試験液のカルシウム濃度は炭酸カルシウム換算200ppmとなっている。

[0090]

④試験管をパラフィルムで密封した後、クレーが全体に分散するように軽く振り、らに上下に20回振った。この試験管を直射日光の当たらないところに20時間静置した後、分散液の上澄みをホールピペットで5m1採取した。

[0091]

⑤この液をUV分光器を用いて、波長380nmの条件で、1cmのセルで吸 光度 (ABS)を測定し、この値を高硬度水下におけるクレー分散能値とした

[0092]

<重量平均分子量 (Mw) の測定方法>

①GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定した。測定に用いたカラムはG-3000PWXL(東ソー製)であり、移動相はリン酸水素ニナトリウム12水和物34.5g及びリン酸二水素ナトリウ2水和物46.2g(何れも試薬特級、以下測定に用いる試薬は全て特級を使用)に純水を加えて全量を5000gとし、その後0.45ミクロンのメンブランフィルターで濾過した水溶液を用いた。

[0093]

②ポンプはL-7110(日立製)を使用し、移動相の流量を0.5m1/m inに設定して、検出器としてはUVで波長214nm(ウォーターズ製 モデル481型)とした。その際、カラム温度は35℃一定とした。

[0094]

③さらに検量線としては、ポリアクリル酸ナトリウム標準サンプル(創和科学

製)を用い、これらにより重合体の重量平均分子量を測定した。

[0095]

(参考例)

参考例では、本発明の重合体の成分である、カルシウムイオン捕捉能が0.4 5以上である重合体Aとして重合体A1及び重合体A2について、また高硬度水下におけるクレー分散能が0.65以上である重合体Bとして重合体B1についての製造を行った。

[0096]

(参考例1)

重合体Aとして、モル比で50/50のマレイン酸/アクリル酸共重合体である重合体A1を製造した。

即ち、温度計、攪拌機、及び還流冷却器を備えた容量2.5リットルのSUS製セパラブルフラスコにイオン交換水(以下純水と記す)を132.8g、48%水酸化ナトリウム水溶液(以下48%NaOHと記す)400g、及び無水マレイン酸(以下無水MAと記す)235.2gを初期仕込し、攪拌下、該水溶液を沸点還流状態まで昇温した。次いで、攪拌下、還流状態を維持しながら、80%アクリル酸水溶液(80%AAと記す)216gを重合開始から180分間に渡って、35%過酸化水素水溶液57.6gを重合開始から90分間に渡って、15%過硫酸ナトリウム水溶液(以下15%NaPSと略す)96g、及び純水160gを重合開始90分後から190分後まで100分間に渡って、それぞれ別々の滴下ノズルから連続的に均一速度で滴下した。さらに全ての滴下終了後30分間に渡って、沸点還流状態を維持して、重合を完了した。

重合終了後、pH及び濃度調製を行い、pH7.5、固形分濃度45%の重合体A1を得た。上記の通り重量平均分子量を測定したところ1000であった

[0097]

また、重合体A1のカルシウムイオン捕捉能を前記の通り測定したところ、0.49であり、本発明における重合体Aのパラメータを満たしていることが確認できた。

## (参考例2)

重合体Aとして、モル比で30/70のマレイン酸/アクリル酸共重合体である重合体A2を製造した。

即ち、温度計、攪拌機、及び還流冷却器を備えた容量2.5リットルのSUS 製セパラブルフラスコに純水を83.0g、48%NaOHを250g、及び無 水MA147.0gを初期仕込し、攪拌下、該水溶液を沸点還流状態まで昇温し た。次いで、攪拌下、還流状態を維持しながら、80%AA315.0gを重合 開始から120分間に渡って、15%NaPS66.7g、及び純水393.3 gを重合開始から130分間に渡って、それぞれ別々の滴下ノズルから連続的に 均一速度で滴下した。さらに全ての滴下終了後30分間に渡って、沸点還流状態 を維持して、重合を完了した。

重合終了後、pH及び濃度調製を行い、pH7.5、固形分濃度40%の重合体A2を得た。上記の通り重量平均分子量を測定したところ5000であった

## [0098]

また、重合体A2のカルシウムイオン捕捉能を前記の通り測定したところ、〇. 5〇であり、本発明における重合体Aのパラメータを満たしていることが確認できた。

[0099]

#### (参考例3)

重合体Bとして、低分子量のアクリル酸単独重合体である重合体B1を製造した。

#### [0100]

即ち、温度計、攪拌機、及び還流冷却器を備えた容量2.5リットルのSUS 製セパラブルフラスコに純水560gを初期仕込し、攪拌下、沸点還流状態まで 昇温した。次いで、攪拌下、還流状態を維持しながら、360gの80%AA、 及び283gの48%NaOHを重合開始から240分間に渡って、56gの1 5%NaPS及び600gの純水を重合開始から250分間に渡って、それぞれ 別々の滴下ノズルから連続的に均一速度で滴下した。さらに全ての滴下終了後3 0分間に渡って、沸点還流状態を維持して、重合を完了した。

重合終了後、pH及び濃度調製を行い、pH7.5、固形分濃度45%の重合体B1を得た。同様に重量平均分子量を測定したところ3500であった。また、重合体B1の高硬度水下におけるクレー分散能を測定したところ0.90であり、本発明における重合体Bのパラメータを満たしていることが確認できた

[0101]

(実施例1)

実施例1では、参考例で得られたカルシウムイオン捕捉能が0.45以上である重合体Aとしての重合体A1及び重合体A2、また高硬度水下におけるクレー分散能が0.65以上である重合体Bとしての重合体B1を用いて、本発明の重合体を製造した。そして得られた重合体のカルシウムイオン捕捉能及び高硬度水下におけるクレー分散能を測定した。

[0102]

(実施例1-1)

重合体Aとして参考例1で得られた重合体A1を乾燥して得られた粉末3gと、重合体Bとして参考例3で得られた重合体B1を乾燥して得られた粉末7gとを乳鉢に入れ、乳棒で完全に均一になるまで混合した。このようにして、重合体A/重合体Bの重量比が30/70である重合体組成物1-1を製造した。

[0103]

重合体組成物1-1のカルシウムイオン捕捉能及び高硬度水下におけるクレー 分散能の測定結果は表1に示した。

[0104]

(実施例1-2)

実施例1-1において、重合体Aとして重合体A1の粉末を5g、重合体Bとして重合体B1の粉末5gとした以外は同様の操作を行ない、重合体A/重合体Bの重量比が50/50である重合体組成物1-2を製造した。

[0105]

重合体組成物1-2のカルシウムイオン捕捉能及び高硬度水下におけるクレー

分散能の測定結果は表1に示した。

[0106]

(実施例1-3)

実施例1-1において、重合体Aとして重合体A1の粉末を7g、重合体Bとして重合体B1の粉末3gとした以外は同様の操作を行ない、重合体A/重合体Bの重量比が70/30である重合体組成物1-3を製造した。

[0107]

重合体組成物1-3のカルシウムイオン捕捉能及び高硬度水下におけるクレー 分散能の測定結果は表1に示した。

[0108]

(実施例1-4)

実施例1-1において、重合体Aとして重合体A1の粉末を8g、重合体Bとして重合体B1の粉末2gとした以外は同様の操作を行ない、重合体A/重合体Bの重量比が80/20である重合体組成物1-4を製造した。

[0109]

重合体組成物1-4のカルシウムイオン捕捉能及び高硬度水下におけるクレー 分散能の測定結果は表1に示した。

[0110]

(実施例1-5)

実施例1-1において、重合体Aとして参考例2で得られた重合体A2を乾燥して得られた粉末3gと、重合体Bとして参考例3で得られた重合体B1を乾燥して得られた粉末7gとを用いた以外は同様の操作を行ない、重合体A/重合体Bの重量比が30/70である重合体組成物1-5を製造した。

[0111]

重合体組成物1-5のカルシウムイオン捕捉能及び高硬度水下におけるクレー 分散能の測定結果は表1に示した。

[0112]

(実施例1-6)

実施例1-1において、重合体Aとして重合体A2の粉末を5g、重合体Bと

して重合体B1の粉末5gとした以外は同様の操作を行ない、重合体A/重合体 Bの重量比が50/50である重合体組成物1-6を製造した。

[0113]

重合体組成物1-6のカルシウムイオン捕捉能及び高硬度水下におけるクレー 分散能の測定結果は表1に示した。

[0114]

(実施例1-7)

実施例1-1において、重合体Aとして重合体A2の粉末を7g、重合体Bとして重合体B1の粉末3gとした以外は同様の操作を行ない、重合体A/重合体Bの重量比が70/30である重合体組成物1-6を製造した。

[0115]

重合体組成物1-7のカルシウムイオン捕捉能及び高硬度水下におけるクレー 分散能の測定結果は表1に示した。

[0116]

(比較例1-8~1-10)

比較例として、参考例1で得られた重合体A1、A2およびB1について、カルシウムイオン捕捉能、高硬度水下におけるクレー分散能の測定を行った。その結果を表1にまとめた。

[0117]

## 【表1】

(表1) 実施例1および比較例1の結果

(数1) 天地の1140よりに収り1140加米								
	重合体	重合	重合	A/B	カルシウムイ	高硬度水下での		
		体A	体B	(重量比)	オン捕捉能	クレー分散能		
実施例								
1-1	1-1	A 1	B 1	30/70	0.40	0.89		
1-2	1-2	A 1	B 1	50/50	0.42	0.66		
1-3	1-3	A 1	B 1	70/30	0.45	0.62		
1-4	1-4	A 1	В1	80/20	0.46	0.60		
1-5	1-5	A 2	B 1	30/70	0.40	0.85		
1-6	1-6	A 2	B 1	50/50	0.43	0.66		
1-7	1-7	A 2	B 1	70/30	0.46	0.65		
比較例				•				
1-8	A 1	A 1	_	100/0	0.49	0.09		
1-9	A 2	A 2	_	100/0	0.50	0.14		
1-10	B 1	_	B 1	0/100	0.36	0.90		

以上の結果より、本発明の重合体組成物は、カルシウムイオン捕捉能及び高硬度水下におけるクレー分散能双方において、同時に高い作用を示すことが確認された。

## [0118]

### (実施例2)

実施例2では、実施例1で得られた本発明の重合体組成物において、本発明の 別の課題である該重合体組成物を含むことを特徴とする洗剤組成物としての評価 を行なうため、次に示す通りの方法により再汚染防止能について測定を行なった

# [0119]

#### **<再汚染防止能>**

①洗濯科学協会より入手したJIS-L0803綿布を5cm×5cmに切断し、白布を作成した。この白布を予め日本電色工業社製の測色色差計ND-1001DP型を用いて、白色度を反射率にて測定した。

#### [0120]

②塩化カルシウム2水和物1.47gに純水を加えて5000gとし、硬水を 調製した。硬水とすすぎ用の水道水を25℃の恒温槽につけておいた。

[0121]

③ターゴットメーターを25℃にセットし、硬水1Lとクレー1gをポットに入れ、100rpmで1分間攪拌した。その後、白布10枚を入れ100rpmで1分間攪拌した。

[0122]

④5%炭酸ナトリウム水溶液4g、5%直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)水溶液4g、ゼオライト0.15g、固形分換算で1%の重合体水溶液5gをポットに入れ、100rpmで10分間攪拌した。

[0123]

⑤手で白布の水を切り、25℃にした水道水1Lをポットに入れ、100rpmで2分間攪拌した。これを2回行った。

[0124]

⑥③から⑤を3回繰り返した。

[0125]

②白布に当て布をして、アイロンでしわを伸ばしながら乾燥させた後、上記測 色色差計にて再度白布の白度を反射率にて測定した。

[0126]

⑧以上の測定結果から下式により再汚染防止率を求めた。

[0127]

再汚染防止率(%) = (洗浄後の白色度) / (原白布の白色度) × 100 (実施例 2-1~2-7)

実施例1で得られた本発明の重合体組成物1-1~1-7について、それぞれ 上記方法に基づき再汚染防止能の測定を行った。その結果を表2にまとめた。

(比較例2-8~2-10)

同様に、参考例で得られた重合体A1、A2およびB1について測定を行い、 結果を表2にまとめた。

[0128]

# 【表2】

(表2) 実施例2および比較例2の結果

	重合体	再汚染防止能
実施例		
2-1	1 - 1	98.5
2 - 2	1-2	97.9
2-3	1 – 3	97.9
2-4	1 – 4	97.9
2-5	1 – 5	97.7
2-6	1 - 6	98.1
2 - 7	1 - 7	98.0
比較例		
2-8	A 1	96.6
2 - 9	A 2	96.7
2-10	B 1	97.3

### [0129]

表2から明らかなように、本発明における重合体は、従来公知の重合体に比べ、優れた再汚染防止能を有している。

#### [0130]

#### (実施例3)

実施例3では、実施例1で得られた本発明の重合体組成物において、本発明の 別の課題である該重合体組成物を含むことを特徴とする洗剤組成物としての評価 をさらに行なうため、次に示す通りの方法により洗浄能について測定を行なった

## [0131]

### <洗浄能>

①洗濯科学協会より入手したJIS-L0803綿布を5cm×5cmに切断し、白布を作成した。また湿式人工汚染布も洗濯科学協会より入手した。白布および汚染布を予め日本電色工業社製の測色色差計ND-1001DP型を用いて、白色度を反射率にて測定した。

## [0132]

②塩化カルシウム2水和物1.47gに純水を加えて5000gとし、硬水を 調製した。硬水とすすぎ用の水道水を25℃の恒温槽につけておいた。

#### [0133]

③ターゴットメーターを25℃にセットし、硬水500m1と汚染布5枚、白布5枚をポットに入れ、100rpmで1分間攪拌した。

[0134]

④5%炭酸ナトリウム水溶液2g、5%LAS水溶液2g、ゼオライト0.0 75g、固形分換算で1%の重合体水溶液10gをポットに入れ、100rpmで10分間攪拌した。

[0135]

⑤手で白布の水を切り、25℃にした水道水500m1をポットに入れ、100rpmで2分間攪拌した。これを2回行った。

[0136]

⑥白布と汚染布に当て布をして、アイロンでしわを伸ばしながら乾燥させた後、上記測色色差計にて再度白布の白度を反射率にて測定した。

[0137]

⑦以上の測定結果から下式により洗浄能を求めた。

洗浄能(%) = (洗浄後の汚染布の白色度-洗浄前の汚染布の白色度)

(原白布の白色度-洗浄前の汚染布の白色度) ×

100

(実施例3-1~3-4)

実施例1で得られた本発明の重合体1-1~1-4について、それぞれ上記方法に基づき洗浄能の測定を行った。その結果を表3にまとめた。

(比較例3-5、3-6)

同様に、参考例で得られた重合体A1およびB1について測定を行い、結果を表3にまとめた。

[0138]

### 【表3】

(表3) 実施例3および比較例3の結果

	重合体	洗浄能
(実施例3)		
3-1	1-1	40.9
3-2	1 – 2	41.1
3 – 3	1 – 3	41.4
3 - 4	1-4	40.9
(比較例3)		
3 – 5	A 1	36.5
3-6	B 1	34.1

#### [0139]

表3から明らかなように、本発明における重合体は、従来公知の重合体に比べ 、非常に優れた洗浄能を有している。

### [0140]

また、実施例2と実施例3の結果を合わせることにより、本発明の洗剤組成物 が非常に優れていることが明らかとなった。

# (実施例4)

実施例4では、実施例1で得られた本発明の重合体組成物を含むことを特徴とする無機顔料分散剤としての評価を行なうため、次に示す通りの方法によりB型 粘度計を用いて無期顔料分散液の粘度の測定を行なった。

<無機顔料分散剤の評価方法>

- ①まず、固形分換算で10%の共重合体水溶液を調製した。
- ②次に、600mlのポリ容器に超純水150gを入れ、特殊機化工業製のT Kホモミクサー (攪拌部はラボディスパーMRーL型を使用)を用い、1000 rpmで攪拌しながら、軽質炭酸カルシウム70g、重質炭酸カルシウム105 gおよびアルファコート175gをこの順で徐々に添加した。添加中、顔料が分 散しにくくなれば固形分換算で10%の共重合体水溶液を適応加えた。
- ③すべての顔料を添加後、固形分換算で10%の共重合体水溶液を総量で10 . 5gになるよう加え、3000rpmでさらに15分間攪拌した。

[0141]

④攪拌後、25℃の恒温槽に30分入れ、その後B型粘度計を用いて3分間ロ

ーターを回転させて粘度を測定した。

(実施例4-1、4-2)

実施例1で得られた本発明の重合体組成物1-2および1-3について、それ ぞれ上記方法に基づき無機顔料分散剤としての評価を行った。

[0142]

その結果、重合体組成物1-2を用いた無機顔料分散液の粘度は464mPa・sであった。また、重合体組成物1-3を用いた粘度は492mPa・sであった。

[0143]

(比較例4-3)

同様に参考例3で得られた重合体B1について測定を行った。重合体B1を用いた粘度は6640mPa・sであった。

上記の結果から、本発明の重合体組成物を用いた無機顔料分散剤は、優れた分散性能を有していることがわかった。

[0144]

(実施例5)

実施例5では、実施例1で得られた本発明の重合体組成物を含むことを特徴と する水処理剤としての評価を行なうため、次に示す通りの方法により炭酸カルシ ウムスケール防止能について測定を行なった。

<炭酸カルシウムスケール防止能>

①まず、塩化カルシウム2水和物の1.56%水溶液および3%の炭酸水素ナトリウム水溶液、固形分換算で0.2%の重合体組成物の水溶液を調製した。

②次に、容量225mlのガラス瓶に純水を170g入れ、1.56%塩化カルシウム2水和物水溶液を10g、固形分換算で0.2%重合体組成物の水溶液3gを混合し、さらに炭酸水素ナトリウム水溶液10gおよび塩化ナトリウム7gを加えて、全量を200gとした。

[0145]

③得られた炭酸カルシウム530ppmの過飽和水溶液を密栓して70℃で加熱処理を行った。

[0146]

④冷却した後、沈殿物を0.1μmのメンブランフィルターで濾過し、濾液を JISのK0101に従い、分析を行った。

[0147]

⑤以上の測定結果から下式により炭酸カルシウムスケール抑制率(%)を求めた。

[0148]

スケール抑制率 (%) = [(C-B)/(A-B)]×100

ただし、A:試験前の液中に溶解していたカルシウム濃度(ppm)

B:試験後重合体組成物無添加液の濾液中のカルシウム濃度 (pp

m)

C:試験後重合体組成物添加液の濾液中のカルシウム濃度(ppm)

(実施例5-1,5-2)

実施例1で得られた本発明の重合体組成物1-2および1-3について、それ ぞれ上記方法に基づきスケール防止能の測定を行った。

[0149]

その結果、重合体組成物1-2を用いたスケール防止剤のスケール防止能は、49%、重合体組成物1-3を用いたスケール防止剤のスケール防止能は、58%であった。

[0150]

(比較例5-3)

同様に、参考例で得られた重合体A1について測定を行った。重合体A1を用いたスケール防止剤のスケール防止能は、21%であった。

[0151]

上記の結果から、本発明の重合体組成物は、水処理剤としても有効に利用できることがわかった。

[0152]

(実施例6)

実施例6では、実施例1で得られた本発明の重合体組成物を含むことを特徴と する繊維処理剤としての評価を行なうため、次に示す通りの方法により漂白試験 を行なった。

## <漂白試験>

①まず、繊維処理剤液を調製した。即ち、塩化カルシウム2水和物を純水に溶解して、炭酸カルシウム換算で50ppmをなるように調製した水1L中に過酸化水素10g、水酸化ナトリウム2g、3号珪酸ナトリウム5gおよび重合体組成物2gを溶解させた。

②次に、精錬した綿天竺製ニットを浴比1/25で、温度85℃条件下、30 分間漂白を行った。

[0153]

③漂白後、布の風合いおよび白色度について評価した。布の風合いは官能検査 法により、ソフト、ややハード、かなりハードの3段階にて評価した。白色度は 、洗浄能評価で用いた測色色差計により評価した。

[0154]

(実施例6-1、6-2)

実施例1で得られた本発明の重合体組成物1-5および1-7について、それ ぞれ上記方法の基づき風合いと白色度を評価した。

[0155]

その結果、重合体組成物1-5を用いた繊維処理剤の風合いはソフトで、白色度は85であった。また、重合体組成物1-7を用いた繊維処理剤の風合いはソフトで、白色度は80であった。

[0156]

(比較例6-3)

同様に参考例で得られた重合体B1について測定を行った。重合体B1からなる繊維処理剤の風合いはややハードで、白色度は66であった。

[0157]

従って、本発明の重合体組成物を用いた繊維処理剤は、良好な漂白性能を示す ことがわかった。

## [0158]

## 【発明の効果】

以上より、本発明においては、従来得られなかった重合体組成物、即ち、カルシウムイオン捕捉能、高硬度水下におけるクレー分散能双方に非常に優れる重合体組成物、その一つの実施形態として、必須成分として0.45以上のカルシウムイオン捕捉能を有することを特徴とする重合体A及び0.65以上の高硬度水下におけるクレー分散能を有することを特徴とする重合体Bを特定比率、即ち、重量比でA/B=20/80~95/5の比率で混合することにより得られる重合体混合物を50重量%以上含有してなる重合体組成物を得ることができた。従って、上記カルシウムイオン捕捉能0.40以上且つ高硬度水下におけるクレー分散能が0.50以上である重合体組成物を配合してなる本発明による洗剤組成物は、低硬度水では勿論、高硬度水下においても非常に優れた洗浄力を発揮する。

# [0159]

なお、本発明における高硬度の水とは、実施例で記載された様に、所定条件下で調整された水の事で、JIS試験用粉体I,8種(関東ローム,微粒:日本粉体工業技術協会)のクレー0.3gを使用し、試験管等で所定の条件で調整することによって得た、カルシウム濃度が炭酸カルシウム換算で200ppmとなっている水の事である。

#### [0160]

同様に、無機顔料分散剤や水処理剤や繊維処理剤としても優れていることがわかった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高カルシウムイオン捕捉作用を示し且つ高硬度水下においても高 クレー分散作用を示す特定の重合体組成物、該重合体組成物の製造方法、及び該 重合体組成物を含有してなることを特徴とする洗剤組成物、さらには該重合体組 成物の特徴を活かした洗剤組成物以外の用途を提供する。

【解決手段】 本発明の特定の重合体組成物は、モノエチレン性不飽和モノカルボン酸(塩)単量体及び/又はモノエチレン性不飽和ジカルボン酸(塩)単量体由来の構造単位を有する水溶性ポリカルボン酸系重合体を含む重合体組成物であって、カルシウムイオン捕捉能0.40以上且つ高硬度水下におけるクレー分散能が0.60以上であることを特徴とする。

ここで、本発明の特定の重合体組成物の一つの実施形態としては、必須成分として、カルシウムイオン捕捉能が 0.45以上である重合体Aと高硬度水下におけるクレー分散能が 0.65以上である重合体Bを配合してなることを特徴とする重合体組成物等が挙げられる。

また、本発明の重合体組成物の製造方法は、例えば、カルシウムイオン捕捉能が 0.45以上である重合体Aと高硬度水下におけるクレー分散能が 0.65以上である重合体 Bを、重量比で、重合体 A/重合体 B=20/80~95/5の比率で混合することにより、カルシウムイオン捕捉能 0.40以上且つ高硬度水下におけるクレー分散能が 0.60以上である重合体組成物を製造する方法である。

さらに、この該重合体組成物を用いてなる洗剤組成物は、高硬度の水下でも良 好な洗浄力を有する。

【選択図】 なし

# 認定・付加情報

特許出願の番号 特願2000-124053

受付番号 50000521491

書類名特許願

担当官 第六担当上席 0095

作成日 平成12年 4月28日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】 申請人

【識別番号】 000004628

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

出願人履歴情報

識別番号

[000004628]

1. 変更年月日 1991年 6月11日

[変更理由] 名称変更

住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

氏 名 株式会社日本触媒